

A talajok aktív Mn tartalmának meghatározása polarográffal

GYÖRI DÁNIEL és PÉTERFALVI ANDOR

Agrártudományi Főiskola Talajtani Tanszéke, Keszthely

A talajok összes Mn tartalma viszonylag nagy, átlagosan 850 ppm (szélső értékek 120—8000 ppm). Közismert azonban, hogy az összes Mn tartalom a növények számára nem hozzáférhető. A talajok Mn ellátottságának megállapítására ezért a könnyen oldható Mn tartalmat határozzák meg. A Mn esetében a könnyen oldható forma alatt a két értékű Mn-t értik. A könnyen oldható Mn tartalom kivonására többféle oldószert alkalmaznak. Így pl. PEJVE és RINKISZ [6], GYUL' AKHMEDOV [2] MADANOVA [5] 0,1 n H_2SO_4 oldatot. LEEPER [4] 1,0 n ammónium-acetát oldatot.

A talajkivonatban a Mn különböző módszerekkel határozható meg, ezek közül leggyakrabban alkalmazzák a perszulfátos módszert. Újabban kezd elterjedni a polarográfiás módszer is pl. BOLSAKOV [1] talajban és növényekben, valamint különböző biológiai eredetű anyagokban polarográffal határozták meg a Mn-t.

A talajok Mn ellátottságának megállapítására azonban nem elegendő a kétértékű Mn tartalom meghatározása, mivel a talajban a 3 és 4 vegyértékű Mn egy része redukálható, s ezáltal a növények számára is felvehetővé válik, ezért a talajok Mn ellátottságának jellemzésére legmegfelelőbbnek bizonyul a SCHACHTSCHABEL [7] módszerével meghatározott a k t í v Mn tartalom, mely tartalmazza a talaj vízőldható, kicserélhető és könnyen redukálható Mn tartalmát. Ez a módszer (mely egyébként a KGST országokban javasolt módszer) abból áll, hogy 1,0 n $\text{MgSO}_4 + 0,2\% \text{Na}_2\text{SO}_4$ oldattal 1 : 10 arányú talajoldószer arány alkalmazásával 1 órás rázással vonják ki a talaj aktív Mn tartalmát, majd ezüstkatalizátor jelenlétében perszulfáttal történő oxidáció után a Mn-t kolorimetriásan mérik permanganát formájában.

KRJUKOVA és munkatársai [3] monográfikus munkájukban megállapítják, hogy a Mn alkáli földfém-sók oldatában jól definiált polarográfikus görbét ad, ezért célszerűnek láttuk olyan módszer kidolgozását, mely közvetlenül a kirázó oldatban különösebb kezelés nélkül lehetővé teszi a talaj aktív Mn tartalmának gyors meghatározását. Ismeretes, hogy a polarográfiás vizsgálatoknál nagy jelentősége van az oldat pH-jának és az alapoldat minőségének. Savanyú közegben a Mn nem ad jó polarográfiás görbét, mivel a közeg H^+ ion koncentrációja erősen zavar. Jól kifejezett hullámot kapunk a Mn^{2+} -re neutrális közegben, alkáli fémek és alkáli földfémek kloridjaiban. KCl alapoldatban —1,55 V-nál a Mn^{2+} irreverzibilis görbét ad. 12 n-os CaCl_2 , LiCl és MgCl_2 alapoldatokban a Mn^{2+} félpotenciál értéke pozitív irányban eltolódik és kb. —1,35 V-tal egyenlő. Ezt az eltolódást minden valószínűség szerint a $(\text{MnCl}_6)^{4-}$ komplex okozza. Jól kifejezett hullámot kapunk $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ alapoldatban bár megjegyzendő, hogy a hullámhosszúság jelentősen csökken a neutrális

alapoldathoz képest, amit a Mn^{2+} -nek MnO_2 -re való részleges oxidációja okoz. 0,1 n-os KCN alapoldatban a Mn félpotenciája $E_{1/2} = -1,59$ V. Ebben az alapoldatban a Mn-t Cu, Cr, Zn, Fe^{2+} jelenlétében is meg lehet határozni, mivel ezek az oldatban nem adnak redukciój hullámot.

BOLSAKOV [5] által alkalmazott polarográfiás módszernek az a hátránya, hogy rendkívül hosszadalmas, ezért sorozatvizsgálatokra alkalmatlan.

Az általunk kidolgozott polarográfiás módszer a talajoldatokból egyszerű kezelés után lehetővé teszi a Mn gyors és pontos meghatározását, mely a módszer tömeges analitikai vizsgálatokra is alkalmassá teszi.

Anyag és módszer

Megállapítottuk, hogy a Mn^{2+} 1,0 n-os $MgCl_2$ alapoldatban jól kifejezett hullámot ad. $E_{1/2} = -1,61$ V, a referenselektrod normál kalomel elektrod, az oxigént Na_2SO_3 -al kötjük meg, a Na_2SO_3 alkalmazása az oxigén eltávolítására csak neutrális vagy lúgos közegben alkalmazható. Ez a feltétel esetünkben biztosítva van. A Na_2SO_3 használata lényegesen egyszerűbb az oxigén eltávolítására alkalmazott egyéb módszerekénél.

A vizsgálatokat polarográf Type 7—77—4 hazai gyártmányú készülékkel végeztük.

Összehasonlítottuk a módszert a perszulfátos módszerrel. Az összehasonlítás céljára olyan talajminta sorozatot választottunk ki, mely egy szabadföldi kísérletből (meszezési) származott. Ez alkalmas volt arra, hogy a pH befolyását tanulmányozzuk, mivel 5,5 pH-tól 7,31 pH értékig szinte folyamatosan változott a talaj pH értéke.

Javasolt módszer

Szükséges vegyszerek:

$MgCl_2 \cdot 6 H_2O$ p. a.

Na_2SO_3 p. a.

aktív szén

A talaj aktív Mn-tartalmának meghatározásához 10,00 g talajt táramérlegesen műanyag palackba bemérünk és 100 ml 1n $MgCl_2$ -os oldatot (101,1 g $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$) adunk hozzá, mely literenként 2 g Na_2SO_3 -at tartalmaz. A Na_2SO_3 -t közvetlenül használat előtt adjuk az oldathoz a $MgCl_2$ feloldása után, majd jól összerázzuk a lombik tartalmát — mindaddig, míg az Na_2SO_3 fel nem oldódik, — a mérőlombikot jelig töltjük és az előzőleg bemért talajhoz azonnal hozzáadjuk. A lombikot lezárva rázógépen 1 órát rázatjuk, (a lombik lezárása előtt mintánként 0,2 g aktív szenet adunk a kirázóoldathoz (a különböző szervesanyagok adszorbeálás céljából). A rázás után a talajt redős szűrőpapírra visszük és a szűrletet használjuk fel az analízishez. A szűrletből 10 ml-t 25 ml-es főzőpohárba pipettázunk, majd vízfürdőn (vagy 100 C°-ra beállított szárítószekrényben) az oldatot szárazra pároljuk. Kihűlés után 10 ml-es pipettával desztillált vizet adunk a száraz maradékhoz, megvárjuk míg a kivált kristályos $MgCl_2$ és $MnCl_2$ maradék nélkül oldódik. Ezután néhány kristály Na_2SO_3 -at adunk az oldathoz (a Na_2SO_3 hozzáadását célszerű 4—5 perccel a polarografálás előtt hozzáadni, hogy a hatás kifejlődéséhez elegendő idő álljon rendelkezésre). A polarografálást ezután $-1,3$ V-tól $-1,6$ V-ig végezzük csepegő higany elektróddal és összehasonlító n kalomel elektróddal. A könnyebb értékelhetőség szempontjából célszerűbb a differenciál görbe felvétele.

Standard oldat készítése:

Szükséges vegyszerek: $MnCl_2 \cdot 4 H_2O$, 1n $MgCl_2$ kirázó oldat. $MnCl_2 \cdot 4 H_2O$ -ból analitikai mérleg 3,6000 g-ot mérőlombikba mérünk, feloldjuk és az 1 literes mérőlombikot jelig töltjük. Az oldat 1 ml-e 1 mg Mn-t tartalmaz. 100 szoros hígítás után

(10 ml-t 1 literre), amikor a feltöltést 1n MgCl_2 -os kirázóoldattal végezzük 10 γ /ml-es oldatot nyerünk, amiből 25 ml-es főzőpohárba bemérünk 1, 2, 3, 5, 7, 10 ml-t, mely megfelel 10, 20, 30, 50, 70, 100 γ Mn-nak. A 10 ml-nél kisebb beméréseket beosztott pipettával pontosan 10 ml-re egészítjük ki. MgCl_2 kirázó oldattal. A talajoldat analizisnél említett műveletek (bepárlás, desztillált vízzel 10 ml-re való töltés, $+\text{Na}_2\text{SO}_3$) elvégzése után polarografálunk, megszerkesztjük a kiértékelő görbét, melynek segítségével azonnal ppm-ben kapjuk meg az eredményt, amennyiben a talaj — oldószer aránya 1 : 10-hez.

Az eredmények értékelése

A módszer kidolgozása folyamán az látszott legegyszerűbbnek, hogy közvetlenül a kirázó oldatban határozzuk meg az aktív Mn tartalmat. Ez az út azonban nem volt járható, mivel a talajok nagy perszulfátkapacitása folytán a kizáróoldat pH-ja jelentősen megváltozott. A polarografálást csakis semleges vagy gyengén lúgos közegben lehet végezni. Az 1. táblázatban összehasonlítottuk a talajkivonathatban közvetlenül mért Mn értékeket a talajoldat bepárlása után kapott értékekkel. A táblázatból látható, hogy a pH érték jelentősen befolyásolja a kapott Mn tartalmat. A savanyú közeg hatása abban nyilvánul meg, hogy a Mn értékek csökkennek. A táblázat eredményeiből az is kiolvasható, hogy az oldat bepárlása szükséges ahhoz, hogy reprodukálható eredményeket kapjunk.

1. táblázat

A Mn tartalom meghatározása közvetlenül a talajkivonathatban és az oldat bepárlása után

(1) Minta száma	(2) Vizsgált oldat pH-ja	(3) Bepárlás nélkül		(4) Bepárlással		(5) Talaj pH-ja 0,1 n KCl-ban
		Mn ppm				
1	5,5	84	95	113	113	5,52
2	5,7	76	88	112	116	5,84
3	5,0	91	88	118	113	5,88
4	5,3	68	70	107	102	6,12
5	5,6	67	70	87	99	6,38
6	6,3	40	26	54	54	6,78
7	7,0	40	48	56	34	7,10
8	7,2	33	36	43	25	7,31
9	6,0	99	66	132	129	5,60
10	5,6	88	93	132	124	5,50
11	5,6	88	96	127	127	5,81
12	5,6	70	78	125	102	5,51

A 2. táblázatban összehasonlítottuk a perszulfátos és a polarográfiás módszereket. Az összehasonlítást úgy végeztük, hogy MgCl_2 -val történő extrakció után a szűrlet 10 ml-ét polarografáltuk, 25 ml-ét pedig H_2SO_4 -el „befüstöltük” a klorid eltávolítása céljából. Az így kapott oldatban azután perszulfátos módszerrel határoztuk meg a Mn-t. A kétféle módszerrel kapott eredmények azonosnak tekinthetők, mivel a matematikai értékelés azt mutatja, hogy a módszerek között szignifikáns különbség nincs. A vizsgálatokat négyeszeres ismételtsben végeztük el.

Az eredeti Schachtschabel módszer szerint az aktív Mn tartalom kivonása a talajból 1n $\text{MgSO}_4 + 2,0$ g Na_2SO_3 -tal történik. A polarográfiás módszernél

2. táblázat

A perszulfátos és polarográfus módszerrel meghatározott eredmények összehasonlítása

(1) Talaj száma	(2) Per- szul- fátos	(3) Pola- rográ- fos	\bar{X}_1	\bar{X}_2	SQ	S	\bar{S}_x	S_d	t
	módszer								
1	125	105	123,8	119,5	21 1051	2,64 18,60	1,32 9,80	9,43	0,41
	124	113							
	126	113							
	120	147							
2	138	110	128,3	121,3	133 1658	6,63 23,49	3,31 11,74	12,21	0,57
	124	112							
	127	116							
	124	147							
3	143	116	120,3	122,0	1199 494	19,72 12,80	9,86 6,40	11,87	0,147
	126	118							
	90	113							
	122	141							
4	112	99	99,0	106,5	882 234	17,14 8,83	8,57 4,41	9,64	0,778
	101	107							
	90	102							
	93	118							
5	88	91	91,8	94,5	97 131	5,65 6,55	2,82 3,27	4,35	0,63
	88	87							
	100	99							
	91	101							
6	63	62	60,0	56,0	327 48	10,44 4,00	5,22 2,00	5,58	0,716
	59	54							
	51	54							
	76	54							
7	37	34	40,9	43,8	248 393	11,13 11,44	6,43 5,72	7,47	0,97
	59	56							
	—	34							
	51	51							
8	50	37	36,0	34,5	360 156	10,95 7,21	5,47 3,60	6,54	0,23
	38	43							
	24	25							
	32	33							
9	145	132	133,0	123,0	254 774	9,11 16,06	4,55 8,03	9,25	1,08
	128	132							
	124	129							
	135	99							
10	132	129	123,8	122,3	213 477	8,42 12,58	4,21 6,29	7,58	0,19
	126	132							
	112	124							
	126	104							
11	156	124	137,0	129,8	562 175	12,40 7,61	6,20 3,80	7,83	0,92
	138	127							
	127	127							
	127	141							
12	124	102	110,0	111,8	1480 405	22,23 11,61	11,11 5,80	12,53	0,14
	112	125							
	78	102							
	126	118							

FG = $n - 1$ szabadságfokra megadott „ F ” érték: 2,35

3. táblázat

1 n MgSO_4 és 1 n MgCl_2 oldattal kivont Mn tartalom összehasonlítása

Talaj száma	X_1 MgCl_2	X_2 MgSO_4	SQ	S	S_x	S_d	t
1	123	129	21	2,64	1,32	3,24	1,85
			35	5,90	4,17		
2	128	117	133	6,63	3,31	5,31	2,07
			18	4,20	3,00		
3	120	110	1199	19,72	9,86	15,00	0,66
			2	1,40	1,00		
4	99	98	882	17,14	8,57	13,03	0,07
			25	5,00	3,53		
5	91	85	97	5,65	2,82	4,30	1,39
			2	1,40	1,00		
6	60	66	327	10,44	5,22	9,23	0,65
			128	11,40	8,00		
7	49	55	248	11,13	6,43	10,65	0,56
			366	19,10	1,35		
8	36	41	360	10,95	5,47	9,72	0,51
			145	12,40	8,50		
9	133	119	254	9,11	4,55	6,92	2,02
			2	1,40	1,00		
10	123	116	213	8,42	4,21	7,81	0,89
			113	10,60	7,51		
11	137	122	562	12,40	6,20	10,37	1,44
			13	3,60	2,54		
12	110	110	1480	22,23	11,11	17,36	—
			128	11,61	8,00		

FG = $n_1 + n_2 - 2$ szabadságfokra megadott t érték : 2,13

azonban a szulfát jelenlétében nem kapunk a Mn-ra redukciós hullámot, ezért kellett áttérnünk a klorid tartalmú kirázó oldatra. A MgSO_4 és MgCl_2 oldatok között sem elvi sem gyakorlati különbség nincsen, a MgSO_4 -tal kapott adatok megegyeznek a MgCl_2 -dal nyert adatokkal, amint az a 3. sz. táblázatból is látható.

A polarográfiás módszert gyorsasága és egyszerűsége véleményünk szerint sorozatvizsgálatokra is alkalmassá teszi. Összehasonlítva a perszulfátos ($5 \cdot 10^{-5}\%$) és polarográfus ($2 \cdot 10^{-5}\%$) módszer érzékenységet azt találjuk, hogy a polarográfus módszer érzékenyebb, vagyis alkalmasabb kisebb Mn koncentráció meghatározására, mint a perszulfátos.

Összefoglalás

Kidolgoztuk a talajok aktív Mn tartalmának gyors polarográfiás meghatározását. A módszert összehasonlítva a perszulfátos módszerrel, megállapítottuk, hogy a két módszer azonosnak tekinthető, mivel közöttük szignifikáns különbség nincs.

Irodalom

- [1] BOLSAKOV, V. A.: Poljarograficeszkoe opredelenie podvizsnogo manganca v pocve. Pocsvovedenie (9) 107—110. 1964.
- [2] GYUL', ACHMEDOV, A. N.: Büsztroe opredelenie aktivnogo manganca medi i kobalta v karbonatnom pocve. Izd. Akad. Nauk. Azerbajdzs. (7) 57—67. 1961.
- [3] KRJUKOVA, T. A., SZINJAKOVA, SZ. I. & AREFEJEVA, T. V.: Poljarograficeszkij analiz. Goszhimizdat. Moszkva. 1959.
- [4] LEEPER, G. W.: The form and reaktions of manganese in the soil. Soil Science. **63**. 29—92. 1947.
- [5] MADANOV, P. V.: Biologiceszkaja akkumuljacija manganca v pocsvah Volsszko — Kamszkoi leszosztyepi i evo dosztupnoszt' szelszkohozjajsztvennini rasztyenijami. Ucs. Zap. Kazarszk. Univ. Pocsvoved. **113**. 26—48. 1953.
- [6] PEJVE, Ja. V. & RINKISZ, G. Ja.: Metodü büsztrogo opredelenija dosztupnüh raszteni-em mikroelementov (Cu, Zn, Mn, Co, Mo i B) v pocsvah. Pocsvovedenie (9) 65—72. 1959.
- [7] SCHACHTSCHABEL, P.: Das Mangan im Boden. Phosphorsäure **15**. 133—139. 1955.

Érkezett: 1969. július 3.

Polarographic Determination of the Active Mn-Content of Soils

D. GYÖRI and A. PÉTERFALVI

School for Agricultural Sciences, Department of Soil Science, Keszthely (Hungary)

Summary

A simple and rapid polarographic method has been developed for the determination of active Mn-content of soils. The bivalent Mn yields in 1 n solution of $MgCl_2$ a well measurable reduction wave on a dropping mercury electrode. The 1 n solution of $MgSO_4$ used in Schachtschabel's method was replaced by $MgCl_2$, since in the presence of a larger quantity of sulphate no reduction wave can be obtained. Using a ratio of soil to solvent 1 : 10 10 ml of filtrate was polarographed after it had been shaken for 1 hour with 1 n solution of $MgCl_2 + Na_2SO_3$. The filtrate was evaporated to dryness and dissolved in 10 ml of distilled water. This was necessary since in case of acid soils the H ion affects the determination and reduces the results.

By comparing the persulphate and the polarographic method it can be established that both methods yield the same results, since there is no significant difference between them.

Owing to its simplicity and rapidness the method can be advantageously used in series tests.

Table 1. Determination of the Mn-content immediately in the soil extract after the evaporation of the solution. (1) Sample No. (2) pH-value of the solution investigated. (3) Without evaporation. (4) With evaporation. (5) pH-value of soil in 0,1 n KCl.

Table 2. Comparison of the results obtained by the persulphate and the polarographic methods. (1) Sample No. (2) Persulphate method. (3) Polarographic method.

Table 3. Comparison of the results obtained by the persulphate method using n $MgSO_4$ and n $MgCl_2$ extraction.

Bestimmung des aktiven Mn-Gehaltes von Böden durch Polarographie

D. GYÖRI und A. PÉTERFALVI

Institut für Bodenkunde der Hochschule für Agrarwissenschaften zu Keszthely, Keszthely

Zusammenfassung

Zur polarographischen Bestimmung des aktiven Mn-Gehaltes wurde eine einfache Schnellmethode entwickelt. Das zweiwertige Mn liefert in einer 1 N MgCl_2 -Lösung an der Quecksilbertropfelektrode eine gut messbare Reduktionswelle. Da in Anwesenheit höherer Sulfatkonzentrationen diese Welle nicht erscheint, haben wir statt des in der ursprünglichen Schachtschabelmethode vorgeschriebenen 1 N MgSO_4 , MgCl_2 als Extraktionsmittel angewendet. Das Polarographieren geschah nach einem 1 stündigen Extrahieren mit einer 1 N $\text{MgCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_3$ Lösung, wobei das Boden: Extraktionsmittel-Verhältnis 1 : 10 war. 10 ml des Filtrates wurden zum Trockene eingedampft und der Rest in 10 ml destilliertem Wasser aufgenommen. Auf diese Weise war die Resultate vermindernde Störung der H^+ Ionen bei saueren Böden zu eliminieren.

Beim Vergleich der mit Polarographie, sowie mit der Persulfatmethode gewonnenen Ergebnisse, war zwischen ihnen kein statistisch nachweisbarer Unterschied festzustellen. Die Methode eignet sich wegen ihrer Einfachheit und Geschwindigkeit zu Serienuntersuchungen.

Tab. 1. Bestimmung des Mn-Gehaltes unmittelbar nach der Extraktion, bzw. nach Eindampfen des Auszuges. (1) Nummer der Probe, (2) pH-Wert des Auszuges, (3) ohne Eindampfung, (4) mit Eindampfung, (5) pH-Wert des Bodens in 0,1 N KCl.

Tab. 2. Vergleich der durch die Persulfatmethode, bzw. mit Polarographie gewonnenen Ergebnisse. (1) Nummer der Probe, (2) Persulfatmethode, (3) mit Polarographie.

Tab. 3. Vergleich der durch die Persulfatmethode gewonnenen Ergebnisse, nach Extraktion mit N MgSO_4 und N MgCl_2 .

Полярографическое определение содержания активного марганца

Д. ДЬЁРИ и А. ПЕТЕРФАЛВИ

Кафедра почвоведения Высшей Аграрной Школы в Кестхей

Резюме

Авторами разработан быстрый и простой полярографический метод для определения содержания активного марганца в почве. Двухвалентный марганец в 1 н. растворе хлористого магния дает хорошо измеряемую редукционную волну на капельно ртутном электроде. Вместо использования в исходном методе Шахшабеля 1 н. сернокислого магния мы использовали хлористый магний так как в присутствии значительного количества сульфатов марганец не дает редукционной волны. Применяя соотношение почвы и растворителя равное 1 : 10, после часового встряхивания с раствором 1 н $\text{MgCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_3$, 10 мл фильтрата полярграфируем так, что сначала выпариваем его досуха затем растворяем в 10 мл дистиллированной воде. Необходимость этой операции вызывается тем, что в кислых почвах ион Н мешает определению, снижая результаты.

Сравнивая персульфатный и полярографический методы можно сказать, что оба они дают схожие результаты так как между ними (можно показать математически) нет достоверной разницы. Простота и быстрота метода позволяет использовать его для серийных определений.

Табл. 1. Определение содержания марганца непосредственно из почвенной вытяжки и после выпаривания. (1) Номер образца. (2) рН изучаемого раствора. (3) Без выпаривания. (4) С выпариванием. (5) рН почвы в 0,1 н. KCl вытяжке.

Табл. 2. Сравнение результатов, полученных персульфатным и полярографическим методом (1) Номер образца. (2) Персульфатный метод. (3) Полярографический метод.

Табл. 3. Определение содержания активного марганца персульфатным методом в опытах с известкованием. (1) Номер образца.